

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	類別記号	FI	チ-ツ-ツ <sup>*</sup> (参考)
G 03 F 7/038	6 0 1	G 03 F 7/038	6 0 1
	5 0 1	7/004	2 H 0 2 5
		7/033	5 0 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の範囲 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-37847	(71) 出願人	000220239 東京政化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成11年2月16日(1999.2.16)	(72) 発明者	羽田 英夫 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
(31) 優先権主張番号	特願平10-319845	(73) 発明者	東京政化工業株式会社内 羽井 武 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
(32) 優先日	平成10年11月10日(1998.11.10)	(74) 代理人	東京政化工業株式会社内 100071825 非理士 阿部 明 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本(JP)		

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 A r F エキシマレーザー光に対して透明性が  
高く、高解像性を有するとともに、膨潤がなく、かつ断  
面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増幅型の  
ネガ型レジスト組成物を提供す。

【解決手段】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 酸により脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂とを含有してなるネガ型レジスト組成物とする。

(2) 特別2000-206694

【特許請求の範囲】

【重要項目】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリに不溶性になる樹脂とを含有する、(A) 酸に現像可能なネガ型レジスト組成物に含有する、(B) 成分として、分子内に、たがいに反応してアセタールを形成しう2種の官能基を有し、これが酸により脱水してエスナルを形成することによりアルカリに不溶性になる樹脂を用いたことを特徴とするネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (B)成分が、樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシ基及びカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有する樹脂である請求項1記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項3】 (B)成分が、 $\alpha$ -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸及び $\alpha$ -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸アルキルエステルのなかから選ばれる少なくとも1種モノマーの重合体である請求項2記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項4】 (B)成分が、 $\alpha$ ・(ヒドロキシアルキル)アクリル酸と $\alpha$ ・(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体である請求項3記載のネガ型レジスト組成物。

【指導事項5】(B)成分が、(a)  $\alpha$ ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸及び $\beta$ ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれた少なくとも1種、(b)他のエチレン性不飽和カルボン酸及び $\beta$ ・(ヒドロキシアルキル)エステルの中から選ばれた少なくとも1種、(c)他のモノマーと、(d)他のエチレン性不飽和カルボン酸とモノマーとの共重合体である。【指導事項2記載の名称別モノマー組成物】

【請求項6】 (b) 成分が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの中から選ばれた少なくとも1種である請求項5記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項7】 さらに、(C)成分として架橋剤を含有してなる請求項1ないし6のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項8】 (C)成分が、ヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族炭化水素、その含酸素修飾体及びアミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換されたアミンの中から選ばれた少なくとも1種である請求項7記載のキガゲルレジスト組成物。

【請求項9】 (C)成分がテトラキスアルコキシメチレングレリコールウルである請求項8記載のネガ型レジスト組成物。

【植民地時代の朝鮮】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な化学増殖型のネガ型レジスト組成物、さらに詳しくは、A<sub>1</sub>EDエキスマレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有す

るとともに、膨潤がなく、かつ断面形状が垂直なレジストパターンを与えるネガ型レジスト組成物に関するものである。

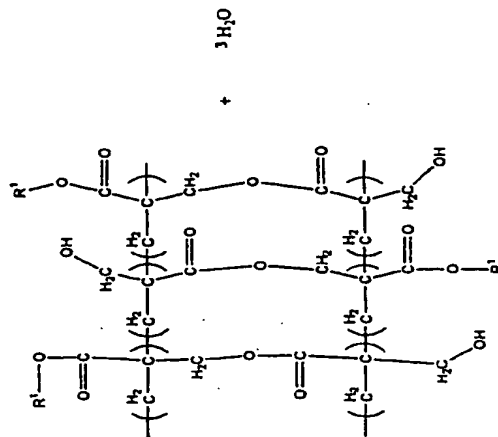
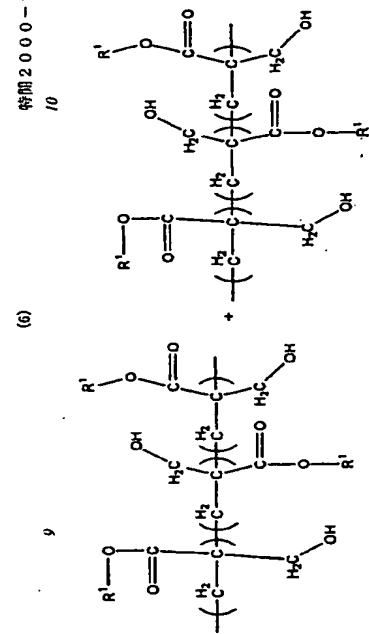
[0002]

【従来の技術】これまで、酸発生剤とノボラック樹脂やポリビヒドロキシシランなどのアルカリ可溶性樹脂とメタクリル樹脂や酸素硬化樹脂などのアミノ樹脂との組合せを酸触媒がアルカリ不溶性となる基本成分として含む化学増強型のネガレジストは知られている（例えば、特公平8-3035号公報など）。このようなネガレジストは、放射線の照射により生じた酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂が架橋反応を起こし、露光部分をアルカリ不溶性に酸化させ、未露光部分をアミノ樹脂で溶解し、ネガ型のパターンを形成させるものである。

【0003】このような酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂との組合せからなる化学増粘型のネグロジストは、1線やF Fエキシマレーザー光(248 nm)を光源とするプロセスには十分使用しうるが、近年半導体素子の高集積化に対応すべく開発されたAr F用レジストとしては、必ずしも満足しうるものとはいえない。

【0004】ところで、ARF用ネガ型レジストについては、これまで、例えば(1)5・メチレン・ピシクロ

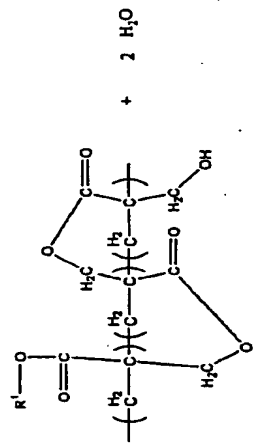
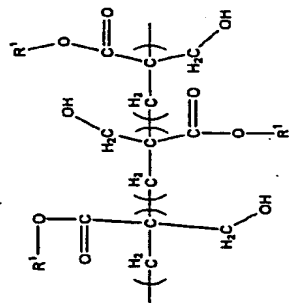




(ハ) 分子内エステル形成  
化学反応式  
【化3】  
(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)で示されるよう  
に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステ  
ルを形成する。

【0024】前記(2)の共重合体の場合 40

40



(式中のR')は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、分子内の各R'は同一であってよいし、異なってもよい)で示されるように、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エステルを形成する。

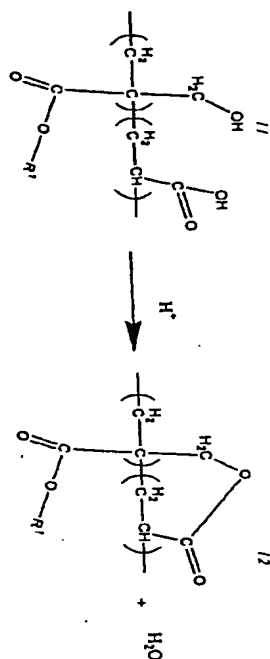
【0023】(ロ) 分子間エステルの形成

化学反应式

【化2】

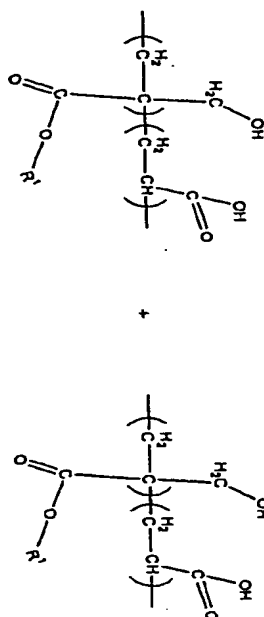
【デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基であ

30



(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)で示されるように、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エステルを形成する。

\* [0025] (=) 分子間エステルの形成  
化学反応式  
[化4]



ルを形成する。本発明においては、この(B)成分の樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。(B)成分の樹脂の重量平均分子量は2,000~20,000、好ましくは4,000~15,000である。

[0026] 本発明組成物においては、前記(A)成分と(B)成分のみで、本ガ型のレジストパターンを形成できるが、(B)成分の分子内又は分子間エステル基形成に加えて、(B)成分と(C)成分のエステル基形成により、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性を向上させ、レジストパターンの目的で、所望により、(C)成分として架橋剤を含有させることができる。

[0027] この架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増粘型の本ガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、(1)2,3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルホルブナ、2-ヒドロキシ-5,6-ビス(ヒドロキシメチル)ホルブナ、ジクロヘキシルトリシロキシ、2-メチル-2-ブタジノール、1,4-ジオキサン、2,3-ジオール、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状又は芳香族の含酸素錯体、及び(2)メラミン、アセトグリタミン、ベンゾグリタミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウルルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物。具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラキスマチメチルグリコールウルル、テトラキスマチメチルグリコールウルルなどを挙げることができるが、例に拘まらないのはテトラキスマチメチルグリコールウルルである。本発明においては、この(C)成分の架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 本発明組成物においては、前記(A)成分は、(B)成分100重量部に対し、0.5~30重量部の割合で配合するのが好ましい、この量が0.5重量部未満では像形成がなされない、30重量部を超えると均一な溶液になりにくく、保存安定性が低下する。像形成性及び保存安定性などを考慮すると、この(A)成分は1~10重量部の割合で配合するのが特に好ましい。

[0029] また、所望により用いられる(C)成分は、(B)成分100重量部に対し、1~50重量部の割合で配合するのが好ましい、この量が1重量部未満では架橋密度の向上効果が十分に期待されない、50重

量部を超えると均一な溶液になりにくく、保存安定性が低下する。架橋密度の向上効果及び保存安定性などを考慮すると、この(C)成分は5~20重量部の割合で配合するのが特に好ましい。

[0030] 本発明組成物は、その使用に当たっては上記配合成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジクロヘキサン、メチルイソブチル、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロレノグリコール、プロレノグリコールモノアセテート、ジプロレノグリコール又はジプロレノグリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロレノエーテル、モノブチルエーテル又はモノペンチルエーテルなどの多価アルコール類及びその置換体；ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピルピルピル、ピルピルピルピル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

[0031] 本発明組成物には、さらに所望により増粘性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的増粘剤、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの使用されているものを添加含有させることができる。

[0032] 本発明組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンコートで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに紫外線露光装置などにより、AUVエクスレーザー光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。ないでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な図像を形成することができる。

[0033] 本発明の化学増粘型の本ガ型レジスト組成物が適用される基板としては特に制限はなく、従来本ガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエハ、有機系又は無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

[0034] 本発明の効果が本ガ型レジスト組成物は、化学増粘型であって、AUVエクスレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有するとともに、露光がなく、

(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)で示されるよう

50 に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エス

かつ断面形状が垂直なレジストパターンを形成することができ、

【0035】

【発明】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0036】製造例1

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル単量重合体(重合体1)の製造

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル 3.2 g (1.0, 2.5 ml) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n-ヘプタン 1 リットル中に注加し、重合体を析出させる操作を 2 回繰り返した。このようにして得られた重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル単量重合体を得た。この重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 12500 で、分散度は 2.1 であった。

【0037】製造例2

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体(重合体2)の製造

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸 5.1 g (0.05 モル、全モノマーに対するモル%は 20 モル%) 及び α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル 26.0 g (0.20 モル、全モノマーに対するモル%は 80 モル%) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n-ヘプタン 1 リットル中に注加し、重合体を析出させる操作を 2 回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体を得た。この共重合体の収量は 23.0 g であり、重量平均分子量は 13500 で、分散度は 2.2 であった。

【0038】製造例3

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体(重合体3)の製造

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル 26.0 g (0.20 モル、全モノマーに対するモル%は 80 モル%) 及びメタクリル酸 4.3 g (0.05 モル、全モノマーに対するモル%は 20 モル%) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n-ヘプタン 1 リットル中に注加し、重合体を析出させる操作を 2 回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとの共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.75 g であり、重量平均分子量は 11000 で、分散度は 1.75 であった。

【0041】比較製造例2

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体6)の製造

メタクリル酸 4.3 g (0.05 モル、全モノマーに対するモル%は 20 モル%) をテトラヒドロフラン 200 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.62 g を加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n-ヘプタン 1 リットル中に注加し、重合体を析出させる操作を 2 回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 1.9 g であり、重量平均分子量は 15500 で、分散度は 1.9 であった。

うにして、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 19.0 g であり、重量平均分子量は 15500 で、分散度は 1.9 であった。

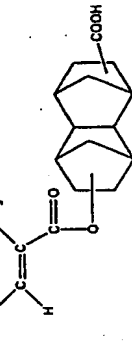
【0039】製造例4

α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,6</sup>.1<sup>3,10</sup>] の共重合体(重合体4)の製造

1.10) ドデシルエステルとの共重合体(重合体4)の製造

製造例3において、メタクリル酸 4.3 g の代わりに、

式



20 で置換されるメタクリル酸カルボキシテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,6</sup>.1<sup>3,10</sup>] ドデシルエステル

4.5 g (0.05 モル) を用いた以外は、製造例3と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルと上記化合物との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0040】比較製造例1

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸と α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

の共重合体を得た。この共重合体の収量は 14.0 g であり、重量平均分子量は 16000 で、分散度は 2.0 であった。

【0042】製造例1

製造例1において、重合体1を同量の重合体3に代えた以外は、製造例1と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 19.0 g であり、重量平均分子量は 15500 で、分散度は 1.9 であった。

【0043】製造例2

製造例2において、重合体1を同量の重合体2に代えた以外は、製造例2と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0044】製造例3

製造例3において、重合体1を同量の重合体4に代えた以外は、製造例3と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0045】製造例4

製造例4において、重合体1を同量の重合体5に代えた以外は、製造例4と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0046】製造例5

製造例5において、重合体1を同量の重合体6に代えた以外は、製造例5と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0047】製造例6

製造例6において、重合体1を同量の重合体7に代えた以外は、製造例6と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0048】製造例7

製造例7において、重合体1を同量の重合体8に代えた以外は、製造例7と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0049】製造例8

製造例8において、重合体1を同量の重合体9に代えた以外は、製造例8と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0050】製造例9

製造例9において、重合体1を同量の重合体10に代えた以外は、製造例9と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0051】製造例10

製造例10において、重合体1を同量の重合体11に代えた以外は、製造例10と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0052】製造例11

製造例11において、重合体1を同量の重合体12に代えた以外は、製造例11と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0053】製造例12

製造例12において、重合体1を同量の重合体13に代えた以外は、製造例12と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0054】製造例13

製造例13において、重合体1を同量の重合体14に代えた以外は、製造例13と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

【0055】製造例14

製造例14において、重合体1を同量の重合体15に代えた以外は、製造例14と同様に、α-(ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は 2.0 g であり、重量平均分子量は 14000 で、分散度は 1.8 であった。

### 00501 比較例1

## 0051】比較例2

したレジストバターシであった。

(72) 飛明者 藤村 恒史

Fターム(参考) 21025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16

AC04 AC08 AD01 BE00 BE07  
CB13 CB14 CB41 CB43 CB45  
CB52 CC17